

# Chemische Selektivität durch Kontrolle der Dynamik angeregter Zustände\*\*

Massimo Olivucci\* und Fabrizio Santoro\*

Konformationsselektivität · Konische Durchdringungen ·

Orbitalausrichtung · Reaktionsmechanismen ·

Stereodynamik

**C**hemo-, Regio- und Stereoselektivität chemischer Reaktionen stehen im Zentrum der chemischen Forschung. Traditionell basiert das Design selektiver Reaktionen auf thermischen Prozessen, in denen die Verteilung der Schwingungsenergie im elektronischen Grundzustand des Reaktanten durch die Boltzmann-Verteilung bestimmt ist. Unter diesen Bedingungen kann die von Eyring, Evans und Polanyi<sup>[1]</sup> begründete Theorie des Übergangszustandes (transition state theory, TST) angewendet werden, und die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Wahrscheinlichkeit bestimmt, mit der Energiebarrieren zwischen den Grundzuständen der Ausgangsverbindungen und Produkte auf der Potentialenergiehyperfläche (potential energy surface, PES) überwunden werden.<sup>[1]</sup> Bei kinetischer Kontrolle lässt sich Selektivität durch Variation des Lösungsmittels, Einsatz von Katalysatoren und Einführung aktivierender funktioneller Gruppen oder Schutzgruppen erreichen, wobei die Barrierenhöhe der konkurrierenden Prozesse moduliert wird.<sup>[2]</sup> Diese etablierten Konzepte versagen aber bei thermischen Reaktionen auf sehr flachen Hyperflächen, beispielsweise bei der Bildung von Diradikalen oder Radikalpaaren, bei denen sich die TST nicht anwenden lässt. Als Erklärungsmodell der bei derartigen Reaktionen beobachteten Selektivitäten hat Carpenter 1992 als neues Konzept eine nicht-statistische Verteilung der thermischen Energie auf die inneren (Schwingungs-)Freiheitsgrade des reaktiven Intermediats vorgeschlagen.<sup>[3]</sup>

Laseranregung spezifischer Schwingungsmoden eröffnet eine alternative Möglichkeit zur Steuerung chemischer Reaktionen durch selektive Produktion einer nicht-statistischen Verteilung der Schwingungsenergie in den Reaktanten, was auch als modenselektive Chemie bezeichnet wird.<sup>[4]</sup> In Molekularstrahlexperimenten konnte beispielsweise gezeigt werden, dass sich die Produktverteilung im Zweierstoß  $\text{NH}_3^+ + \text{ND}_3$  durch selektive Anregung der Inversionsschwingung oder der symmetrischen Strettschwingung von  $\text{NH}_3^+$  beeinflussen lässt.<sup>[5]</sup> Mit der selektiven Anregung bestimmter Schwingungen beim Aufprall eines  $\text{CHD}_3$ -Molekularstrahls auf einer Ni-Oberfläche ist kürzlich auch in der heterogenen Katalyse ein Beispiel für selektive Bindungsspaltung durch Schwingungsanregung aufgezeigt worden.<sup>[6]</sup>

Ebenso kann elektronische Anregung genutzt werden, um die Selektivität chemischer Reaktionen zu erhöhen. In der Photochemie überführt die Absorption eines Photons den Reaktanten in einen elektronisch angeregten Zustand, der einer anderen PES angehört. Auf einer solchen angeregten Hyperfläche ist die Ausgangsstruktur des Reaktanten in der Regel kein Energieminimum. Bei der dann rasch erfolgenden Relaxation der Struktur wird die dabei gewonnene potentielle Energie in bestimmte Schwingungsmoden überführt und das Moleköl dadurch angeregt und gegebenenfalls „reaktiv“.<sup>[7]</sup> Derartige nicht-statistische Energieverteilungen lassen sich heute leicht mithilfe ultrakurzer Laserblitze realisieren,<sup>[8]</sup> was zumindest im Prinzip einen neuen Weg zur Erzielung chemischer Selektivität eröffnet. Im Grenzfall eines unendlich kurzen Laserpulses wird der Reaktant vertikal auf die angeregte Hyperfläche überführt [Franck-Condon(FC)-Prinzip], was eine Population fern vom thermischen Gleichgewicht erzeugt, in der wenige Moden „heiß“ sind, während die anderen „kalt“ geblieben sind. Übersetzt in das theoretische Gerüst der Quantendynamik bedeutet dieses qualitative Bild, dass die ultrakurze Laseranregung (Femtosekunden-Zeitskala) nicht zu einem definierten Eigenzustand  $|n\rangle$  führt, sondern zu einem Kern-Wellenpaket (WP), d. h. einer nicht-stationären Überlagerung  $|\psi(t)\rangle$  von Zuständen  $|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle \exp(-iE_n t/\hbar)$ , wobei die Koeffizienten  $c_n(t)$  miteinander durch wohldefinierte Phasenbeziehungen (Kohärenzen) verknüpft sind.<sup>[9,10]</sup> Die zeitliche Entwicklung des WP auf der angeregten Hyperfläche kann durch eine klassische Darstellung in Form multipler Trajektorien angenähert werden, wobei die Ausgangspunkte und Inertialmomente der

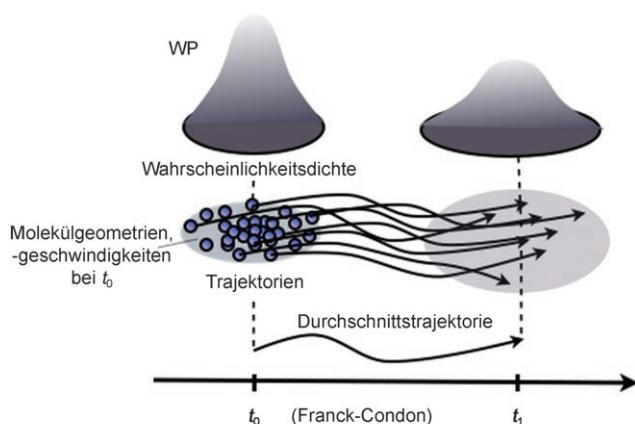
[\*] Prof. M. Olivucci

Dipartimento di Chimica dell'Università di Siena  
via A. Moro 2, 53100 Siena (Italien)  
und  
Chemistry Department  
Bowling Green State University  
Bowling Green, OH 43403 (USA)  
Fax: (+ 39) 0577-234-278  
E-Mail: molivuc@bgnet.bgsu.edu

Dr. F. Santoro  
Istituto per i Processi Chimico-Fisici del CNR  
Consiglio Nazionale delle Ricerche  
Area della Ricerca del CNR  
via Moruzzi 1, 56124 Pisa (Italien)  
Fax: (+ 39) 050-315-2442  
E-Mail: f.santoro@ipcf.cnr.it

[\*\*] F.S. dankt A. Lami (IPCF-CNR), C. Petrongolo (Universität Siena) und L. Vaccaro (Universität Perugia) für hilfreiche Diskussionen.

Trajektorien die Wahrscheinlichkeitsdichten der im Phasenraum lokalisierten Quantenzustände repräsentieren (Abbildung 1).<sup>[11]</sup>



**Abbildung 1.** Zeitliche Entwicklung des Wellenpakets der Wahrscheinlichkeitsdichte und seine Beschreibung in Form klassischer Trajektorien, die die Anfangskoordinaten und -momente repräsentieren.

Diese Vereinfachung ermöglicht es, die Anfangsdynamik der Gesamtpopulation des Wellenpakets durch eine einzige (gemittelte) Trajektorie eines klassischen Objekts auf der angeregten PES zu beschreiben. Während seiner Bewegung kann das WP chemische Reaktionen eingehen, die nicht durch die TST abgedeckt werden (also durch eine thermisch äquilibrierte Population), sondern von den auf die Kerne wirkenden Kräfte und ihren Geschwindigkeiten bestimmt werden.<sup>[8]</sup> Dieses dynamische Verhalten bleibt solange bestehen, bis die Boltzmann-Verteilung der Energie wiederhergestellt ist, was durch Dekohärenz (Abklingen der Kohärenz) und intramolekulare Schwingungsenergiumenteilung erfolgen kann.<sup>[9]</sup> Derartige Thermalisierungsprozesse benötigen Dutzende von Femto- oder gar Pikosekunden und legen die Zeitskala fest, innerhalb derer chemische Reaktionen im nicht-statistischen Bereich ablaufen können. Die Femtochemie ist eine kürzlich entstandene Forschungsrichtung der Chemie, die sich mit solchen Phänomenen befasst.<sup>[8]</sup>

Ultraschnelle photochemische Reaktionen werden durch strahlungslose Übergänge ermöglicht, die letztlich die Energie des Photons in eine nicht-statistische Verteilung der Schwingungsenergie des elektronischen Grundzustands umwandeln. Im Bereich konischer Durchdringungen, in denen der Grund- und der angeregte Zustand entarten,<sup>[12]</sup> sind diese Übergänge sehr effizient. In der Natur hat die Evolution eine hohe Selektivität durch das „Design“ ultraschneller photochemischer Reaktionen, die durch Trichter konischer Durchdringungen vermittelt werden, hervorgebracht. Ein bekanntes Beispiel ist die stereoselektive Isomerisierung der 11-cis-Doppelbindung in Retinal, dem Chromophor des Sehpigments Rhodopsin.<sup>[13]</sup> Nach Photoanregung führt die anfängliche Energieverteilung in den FC-aktiven Moden zu einer nicht-statistischen Umverteilung der Energie, die die Reaktion auslöst. Nach einer von uns kürzlich durchgeföhrten Dynamiksimulation<sup>[14]</sup> erfolgt auf der angeregten PES

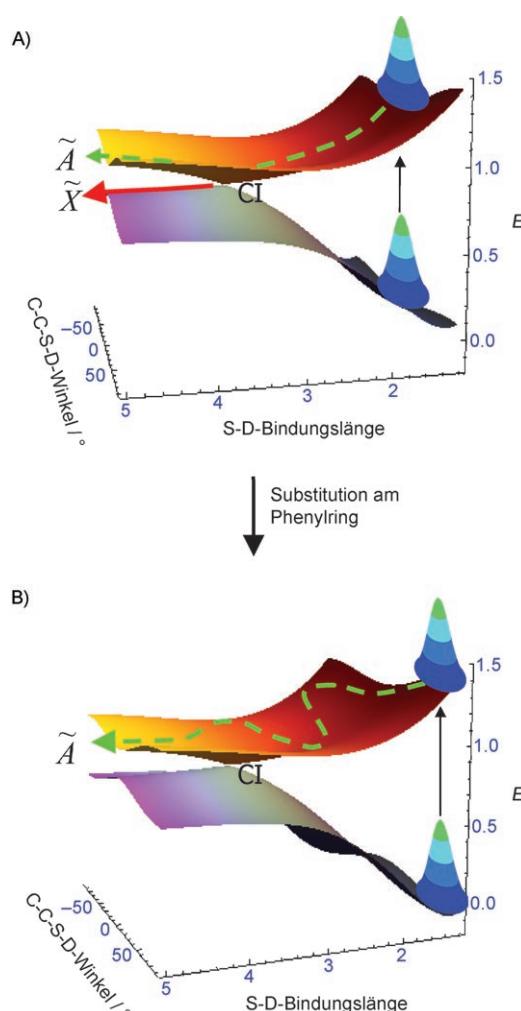
innerhalb von 150 fs eine spezifische Kurbelbewegung, die eine effektive und platzsparende Isomerisierung des Retinals innerhalb der Kavität des Proteins ermöglicht.

Ähnlich wie bei thermischen Reaktionen lässt sich potentiell auch bei ultraschnellen Photoreaktionen das Ergebnis beeinflussen. Ein kürzlich vorgestellter, besonders origineller Ansatz beruht auf den Auswirkungen unterschiedlicher Konformationen auf die Dynamik im angeregten Zustand,<sup>[15,18]</sup> die zuvor unterschätzt wurden. Ausgangspunkt ist die Idee, dass bei Photoanregung verschiedene Konformere eines Moleküls in unterschiedliche Regionen der angeregten PES überführt werden und dort unterschiedliche Reaktionen eingehen können. 2002 fanden Park et al.<sup>[15]</sup> konformationsselektive Reaktionswege bei der Photodissociation von ionisiertem 1-Iodpropan, wobei die Ionen mit *gauche*-Konformation das 2-Propylkation liefern, während die *anti*-Konformere zu protoniertem Cyclopropan führen. Diese Beobachtung ist um so bemerkenswerter, als die Konformere im Grundzustand durch eine nur geringe Barriere für die gegenseitige Umwandlung getrennt sind, deren Überwindung in viel kürzerer Zeit erfolgen kann, als typische thermische Reaktionen benötigen. Dagegen kann die durch den Gradiennten der PES hervorgerufene Dynamik der anregten Photozustände schneller als die Umwandlung der Konformere sein. Dieses Konzept wurde schon vor vielen Jahren von Jacobs und Havinga vorgeschlagen, die das photochemische Prinzip der im angeregten Zustand nicht äquilibrierenden Rotamere (non-equilibration of excited state rotamers, NEER) einföhrten,<sup>[16]</sup> das die umfangreichen Daten zur Produktverteilung bei Polyenen (z. B. Hexatrien) zu erklären vermag.<sup>[17]</sup>

Die in Lit. [15] beschriebene Photodissociation spielt sich ausschließlich im elektronisch angeregten Zustand ab. Ein alternatives Szenario wurde kürzlich von Kim et al.<sup>[18]</sup> vorgestellt, die Konformer-Selektivität bei der Photodissociation der *gauche*- und *cis*-Konformere des Propanalkations fanden, obwohl die Reaktion selbst auf der Grundzustandsfläche abläuft, wobei das System eine Überschussenergie von ca. 3 eV aufweist und die Minima der beiden Konformere nahezu isoenergetisch sind (Unterschied 0.03 eV).<sup>[18]</sup> Mithilfe von Computersimulationen konnte gezeigt werden, dass die beiden Konformere bei Photoanregung in unterschiedliche Bereiche der angeregten PES gelangen, von wo aus die Energiegradienten sie zu verschiedenen konischen Durchdringungen führen. Die nachfolgenden strahlungslosen Übergänge in den elektronischen Grundzustand deponieren die Überschussenergie in jedem Konformer in einem unterschiedlichen Zerfallskanal, wobei die Umwandlung der Konformere mit der raschen Dissoziation nicht mehr konkurrieren kann.

In einem aktuellen Beitrag stellen Lim et al.<sup>[19]</sup> ein neues Konzept zur Kontrolle der Dynamik im angeregten Zustand durch strukturelle Effekte von Substituenten vor, dessen Grundansatz mit der Konformer-Selektivität vergleichbar ist. Experimentell wurde in einer Überschallexpansion die homolytische Photodissociation von [S-D<sub>1</sub>]-Thiophenol untersucht, wobei die Ausrichtung des einfach besetzten Molekülorbitals (singly occupied orbital, SOMO) im durch Photolyse gebildeten Phenylthiylradikal hinsichtlich der Ringebene

kontrolliert werden kann.<sup>[20,21]</sup> Bei diesem Prozess überführt eine ( $n_{\pi}, \pi^*$ )-Anregung das [S-D<sub>1</sub>]-Thiophenol in den S<sub>2</sub>-Zustand, der in 100 fs das D-Atom verliert und zugleich ein C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S-Radikal bildet, in dem das hauptsächlich am Schwefelatom lokalisierte<sup>[20,21]</sup> SOMO entweder parallel ( $\tilde{A}$ -Zustand) oder senkrecht zur Molekülebene ausgerichtet ist ( $\tilde{X}$ -Zustand). Analog zu den Vorgängen bei Phenol<sup>[22]</sup> lässt sich der Großteil der hierbei ablaufenden Prozesse durch das in Abbildung 2 skizzierte Zwei-Moden-Modell beschreiben: Bei Verlängerung der S-D-Bindung bilden die planaren Konfigurationen (C-C-S-D 0°) der  $\tilde{X}$ - und  $\tilde{A}$ -PES eine konische Durchdringung (conical intersection, CI),<sup>[19,22]</sup> die elektronische Übergänge ermöglicht und die Bildung unterschiedlicher C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S-Spezies erklärt –  $\tilde{X}$  und  $\tilde{A}$  –, die diabatisch mit dem angeregten S<sub>2</sub>- und dem S<sub>0</sub>-Grundzustand korrelieren.



**Abbildung 2.** Anschauliches zweidimensionales Modell der Photodissoziation von XC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SD. A) Im Fall von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SD sind planare Konfigurationen (C-C-S-D 0°) auf beiden PES energetisch bevorzugt, und das Wellenpaket (WP) passiert die konische Durchdringung, von der aus zwei Produkte ( $\tilde{X}$  und  $\tilde{A}$ ), eines auf jeder PES, gebildet werden können. B) Grenzfall ähnlich der Situation in CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SD, in dem die Energieextrema entlang der C-C-S-D-Achse bei 90 und 0° im Grund- bzw. angeregten Zustand liegen. Das WP oszilliert um die C-C-S-D-Achse, verpasst daher die konische Durchdringung und verbleibt somit auf der angeregten Fläche, wodurch ausschließlich das Produkt  $\tilde{A}$  gebildet wird.

Bei ihrer Strategie zur Reaktionskontrolle nutzen Lim et al. die Tatsache, dass die Wahrscheinlichkeit eines elektronischen Übergangs ansteigt, wenn das WP nahe der CI ist, und variieren dementsprechend die Initialbedingungen des WP (d.h. die S<sub>0</sub>-Gleichgewichtsstrukturen) mithilfe von Substitutionen am Phenylring. Im Grundkörper C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SD ist die planare Anordnung (SD-Einheit in einer Ebene mit dem Phenylring) in den S<sub>0</sub>- und S<sub>2</sub>-Zuständen energetisch bevorzugt. Bei Photoanregung läuft daher das anfängliche WP von der Gleichgewichtsposition entlang der S-D-Koordinate und bleibt dabei im Wesentlichen planar. Die folgende Passage durch die CI (Abbildung 2 A) liefert daher eine fast identische Ausbeute für beide Produkte (57 %  $\tilde{A}$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S und 43 %  $\tilde{X}$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S).<sup>[19]</sup> Die Einführung eines Donors in die *para*-Position führt zu einer drastischen Modifikation der WP-Dynamik, da die planare Gleichgewichtskonfiguration S<sub>0</sub> der SD-Einheit in Richtung senkrechter Anordnungen gelenkt wird, während auf der S<sub>2</sub>-Fläche die planare Konfiguration weiter deutlich bevorzugt bleibt. Im Falle des Methoxy-Derivats, CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SD, dessen S<sub>0</sub>-Gleichgewichtskonformation bei CCSD = 73 Grad liegt, führt die vor allem den C-C-S-D-Winkel betreffende WP-Dynamik zu einer deutlich anderen Produktverteilung (91 %  $\tilde{A}$ -CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S), was die deutliche Tendenz des Systems aufzeigt, auf der  $\tilde{A}$ -Fläche zu verbleiben.<sup>[18]</sup>

Lim et al.<sup>[19]</sup> erklären das Verhalten von CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SD im Kurzzeitlaserpuls durch Hinweis auf Oszillationen entlang der C-C-S-D-Torsionsschwingung, die eine Verbreiterung des WP bewirken (im klassischen Bild durch Trajektorien mit breiterer Verteilung darstellbar), sodass eine nur begrenzte Population der Zustände die CI-Region durchläuft, und dementsprechend sinkt die Übergangswahrscheinlichkeit. Prinzipiell kann außer der Verbreiterung des WP, deren Ausmaß von der Form der PES des angeregten Zustands abhängt, auch ein direkter Effekt von Oszillationen wirksam werden. So kann auch ein gut lokalisiertes WP die CI teilweise oder ganz verpassen, was vom Verhältnis der Zeit, die für die Verlängerung der S-D-Bindung auf den Wert bei der CI benötigt wird, sowie von der Torsionsperiode abhängt (siehe Abbildung 2 B). Eine detaillierte quantendynamische Simulation des von Lim et al. untersuchten Prozesses könnte den Einfluss derartiger Oszillationen wie auch der Verbreiterung des WP auf die Produktverhältnisse aufklären. Dieses Beispiel zeigt, dass mithilfe klassischer Substituenteneffekte<sup>[2]</sup> auch die Selektivität nicht-statistischer Reaktionen kontrolliert werden kann.

Ein weiterer interessanter Aspekt der von Lim et al.<sup>[19]</sup> gefundenen Selektivitäten bezieht sich auf den Vorgang, der kontrolliert wird: die Bildung von Radikalen mit unterschiedlicher Orientierung eines atomartigen SOMO. Untersuchungen zur Stereodynamik von Reaktionen,<sup>[23]</sup> d.h. zu den Effekten der Ausrichtung der Reaktanten in Molekularstrahlexperimenten, haben gezeigt, dass eine Vororientierung der Reaktanten die Produktbildung beeinflussen kann.<sup>[4]</sup> Derartige Phänomene treten nicht nur bei Orientierung der kollidierenden Moleküle auf, sondern lassen sich in offensichtlichen Systemen auch durch Ausrichtung des SOMO erreichen; ein Beispiel ist die Reaktion Ca(<sup>4</sup>P) + CH<sub>3</sub>I.<sup>[24]</sup> Die Ergebnisse von Lim et al. zeigen die Möglichkeit auf, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S-

Radikale mit spezifischer Orientierung des SOMO relativ zum Molekülgerüst zu erzeugen; die beiden möglichen Produkte könnte differentielle stereodynamische Reaktivität bei bimolekularen Stößen, bei der Komplexierung mit Metallen oder der Adsorption an Oberflächen zeigen.<sup>[19–21]</sup>

Wir stimmen Lim et al. hierin zu; es ist offensichtlich, dass derartig faszinierende Möglichkeiten weitere Studien erfordern. Insbesondere wird es nötig sein, die Stabilität der  $\tilde{X}$ - und  $\tilde{A}$ - $C_6H_5S$ -Spezies hinsichtlich ihrer Umwandlung ineinander durch vibronische oder roto-elektronische Kopplungen zu überprüfen, denn eine langsame Umwandlung beider Zustände ineinander ist eine Grundvoraussetzung für das Studium der stereodynamischen Konsequenzen der intramolekularen Orientierung des SOMO in nachfolgenden Prozessen. Eine weitere Herausforderung ist die einfache Umwandlung der möglichen Produkte, die sich nur hinsichtlich der Orientierung um die C–S-Einfachbindung unterscheiden, sofern die Rotation nicht durch sterische Faktoren behindert ist.

Das aktuelle Forschungsgebiet der kohärenten Quantenkontrolle (quantum coherent control, CC)<sup>[24]</sup> verfolgt einen anderen Ansatz zur Kontrolle der chemischen Selektivität mithilfe von Lasern. Im Unterschied zur „chemischen“ Route von Lim et al. beruht die CC auf der Optimierung der Strahlungsquelle, ist also das „physikalische“ Pendant.<sup>[25,26]</sup> Die Grundidee der CC beruht auf der Eigenschaft des WP als kohärente Überlagerung verschiedener quantenchemischer Zustände. Maßgeschneiderte Laserpulse ermöglichen es, geeignete Koeffizienten für die Schar der überlagerten Zustände zu finden, sodass mithilfe konstruktiver oder destruktiver Interferenzen die Dynamik des Systems gezielt gesteuert werden kann.<sup>[25,26]</sup> Ist der Laserpuls genügend intensiv, kann darüber hinaus der zeitabhängige Energieterm im Hamilton-Operator des Reaktanten eine deutliche Modifikation der relevanten PES bewirken, wobei Energiebarrieren verformt werden und das Molekül so in Richtung der gewünschten Produkte gelenkt wird.<sup>[27]</sup> Während die zuvor angesprochenen Wege zur Kontrolle chemischer Reaktivität alle auf der Präparation geeigneter angeregter Zustände beruhen, die dann spontan reagieren, gestattet die CC mit maßgeschneiderten Laserpulsen eine Steuerung der Selektivität während des gesamten Reaktionsverlaufs.<sup>[4]</sup> Erstmals nutzten Assion et al.<sup>[28]</sup> 1998 Pulsformer<sup>[29]</sup> zur CC einer chemischen Reaktion (kompetitive Dissoziation von Metallkomplexen). Der Idee von Jusdon und Rabitz<sup>[30]</sup> folgend, verwenden sie einen selbstlernenden Algorithmus zur iterativen Optimierung des Laserpulses in Bezug auf maximale Selektivität auf Basis von Rückkopplungssignalen des reagierenden Systems.<sup>[29]</sup> Ähnlich wie bei den „chemischen“ Routen liegt ein Hauptproblem der Selektivitätssteigerung durch CC in der Dekohärenz, die die anfänglichen Eigenschaften des WP verschwinden lässt. Mit zunehmender Komplexität der Umgebung steigt die Effektivität der Dekohärenz, was eine Lebenszeitgrenze für die Anwendbarkeit der CC festlegt. Auf Grundlage theoretischer Studien ist aber vorgeschlagen worden, dass bei teilweiser Dekohärenz noch immer eine beträchtliche Reaktionskontrolle erreicht werden kann,<sup>[31]</sup> was durch Experimente an großen Molekülen in Lösung<sup>[32]</sup> oder in Proteinumgebung<sup>[33]</sup> bestätigt wurde. Wir

glauben, dass die Kombination der „chemischen“ und „physikalischen“ Routen – also Nutzung chemischer Modifikationen und Verwendung optimierter Laserpulse – es ermöglichen wird, noch bessere Ergebnisse auf dem Feld der photochemischen Selektivität zu erzielen.

- [1] a) H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107–115; b) M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *31*, 875–894.
- [2] M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, 6. Ausg., Wiley, New York, **2007**.
- [3] B. K. Carpenter, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 520–528.
- [4] R. N. Zare, *Science* **1998**, *279*, 1875–1879.
- [5] R. D. Guettler, G. C. Jones, Jr., L. A. Posey, R. M. Zare, *Science* **1994**, *266*, 259–261.
- [6] D. R. Killelea, V. L. Campbell, N. S. Shuman, A. L. Utz, *Science* **2008**, *319*, 790–793.
- [7] *Computational Photochemistry*, Vol. 16 (Hrsg.: M. Olivucci), Elsevier, Amsterdam, **2005**.
- [8] a) A. H. Zewail, *Femtochemistry*, World Scientific, Singapur, **1994**; b) A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2688–2738; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2586–2631.
- [9] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*, Plenum Press, New York, **1981**.
- [10] A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12427–12446.
- [11] a) L. M. Raff, D. L. Thompson in *Theory of Chemical Reaction Dynamics* (Hrsg.: M. Baer), CRC, Boca Raton, **1985**; b) *Quantum and Classical Dynamics in Condensed Phase Simulations* (Hrsg.: B. J. Berne, G. Ciccotti, D. F. Coker), World Scientific, Singapore, **1990**.
- [12] *Conical Intersections* (Hrsg.: W. Domcke, D. R. Yarkony, H. Köppel), World Scientific, Singapur, **2004**.
- [13] R. A. Mathies, J. Lugtenburg in *Handbook of Biological Physics*, Bd. 3 (Hrsg.: D. G. Stavenga, W. J. Grip, E. N. Pugh), Elsevier, Amsterdam, **2000**, S. 55–90.
- [14] L. M. Frutos, T. Andruriów, F. Santoro, N. Ferré, M. Olivucci, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 7764–7769.
- [15] S. T. Park, S. K. Kim, M. S. Kim, *Nature* **2002**, *415*, 306–308.
- [16] H. J. C. Jacobs, E. Havinga, *Adv. Photochem.* **1979**, *11*, 305–373.
- [17] a) R. S. H. Liu, G. S. Hammond in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, 2. Aufl. (Hrsg.: W. M. Horspool), CRC, Boca Raton, **2004**, Kap. 26; b) J. Saltiel, L. Cires, A. M. Turek in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, 2. Aufl. (Hrsg.: W. M. Horspool), CRC, Boca Raton, **2004**, Kap. 27.
- [18] M. H. Kim, L. Shen, H. Tao, T. J. Martinez, A. G. Suits, *Science* **2007**, *315*, 1561–1565.
- [19] J. S. Lim, Y. S. Lee, S. K. Kim, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1879–1882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1853–1856.
- [20] K.-W. Choi, D.-S. Ahn, J.-H. Lee, S. K. Kim, *Chem. Commun.* **2007**, *9*, 1041–1043.
- [21] a) J. S. Lim, I. S. Lim, K.-S. Lee, D.-S. Ahn, Y. S. Lee, S. K. Kim, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6438–6441; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6390–6393; b) I. S. Lim, J. S. Lim, Y. S. Lee, S. K. Kim, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 034306.
- [22] Z. Lan, W. Domcke, V. Vallet, A. L. Sobolewski, S. Mahapatra, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 224315.
- [23] Sonderband: *Stereodynamics of chemical reactions*, *Eur. Phys. J. D* **2006**, *38*.
- [24] G. Ding, W. Sun, W. Yang, D. Xu, R. Zhao, G. He, N. Lou, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 392–398.
- [25] a) S. A. Rice, M. Zhao, *Optical Control of Molecular Dynamics*, Wiley, New York, **2000**; b) M. Shapiro, P. Brumer, *Principles of the Quantum Control of Molecular Processes*, Wiley-Interscience, New York, **2003**; c) H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motkus, *Science* **2000**, *288*, 824–828.

- [26] a) D. J. Tannor, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 5013; b) D. J. Tannor, R. Kosloff, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 5805; c) P. Peirce, M. A. Dahleh, H. Rabitz, *Phys. Rev. A* **1988**, *37*, 4950–4964; d) R. Kosloff, S. A. Rice, P. Gaspard, S. Tersigni, D. J. Tannor, *Chem. Phys.* **1989**, *139*, 201–220.
- [27] R. J. Lewis, G. M. Menkir, H. Rabitz, *Science* **2001**, *292*, 709–713.
- [28] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, W. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, *Science* **1998**, *282*, 919–922.
- [29] M. Dantus, V. V. Lozovoy, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1813–1860.
- [30] R. S. Judson, H. Rabitz, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1500–1503.
- [31] A. Lami, F. Santoro, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 86–93.
- [32] G. Vogt, G. Krampert, P. Niklaus, P. Nuernberger, G. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 068305.
- [33] V. I. Prokhorenko, A. M. Nagy, S. A. Waschuk, L. S. Brown, R. R. Birge, R. J. Dwayne Miller, *Science* **2006**, *313*, 1257–1261.

**Chemie  
rund um die Uhr**

**Das Buch zum Jahr der Chemie**

Das offizielle Buch der Gesellschaft Deutscher Chemiker und des BMBF ist ein wahrer Lesespaß und Augenschmaus.

**GDCh** | Bundesministerium für Bildung und Forschung

Wiley-VCH, Kundenservice  
Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim  
Tel.: +49 (0) 6201 606-400, Fax: +49 (0) 6201 606-184  
E-Mail: [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de), [www.wiley-vch.de](http://www.wiley-vch.de)

Mädefessel-Herrmann, K. /  
Hammar, F. /  
Quadbeck-Seeger, H.-J.  
Herausgegeben von der  
Gesellschaft Deutscher  
Chemiker  
2004. X, 244 Seiten, mehr  
als 300 Abbildungen kom-  
plett in Farbe. Gebunden.  
€ 27,90  
ISBN 978-3-527-30970-2

42272805\_gu